



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①② **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 44 19 243 A 1**

⑤⑦ Int. Cl.⁸:
C 04 B 38/00
C 04 B 38/06
C 04 B 35/56
F 16 C 33/12
F 16 J 15/34

②① Aktenzeichen: P 44 19 243.6
②② Anmeldetag: 1. 6. 94
④③ Offenlegungstag: 7. 12. 95

DE 44 19 243 A 1

BEST AVAILABLE COPY

⑦① Anmelder:

Elektroschmelzwerk Kempten GmbH, 81737
München, DE

⑦② Erfinder:

Schwetz, Karl A., Dr., 87477 Sulzberg, DE;
Katheininger, Anton, 88453 Erolzheim, DE; Fundus,
Michael, 87439 Kempten, DE; Greim, Jochen, 87474
Buchenberg, DE

⑤④ Gleitwerkstoff aus porösem SiC mit trimodaler Porenzusammensetzung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft Gleitwerkstoffe aus porösem SiC mit trimodaler Porenzusammensetzung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

Der poröse Gleitwerkstoff aus drucklos gesintertem SiC mit 3 bis 10 Vol.-% unabhängigen geschlossenen Poren ist dadurch gekennzeichnet, daß er eine trimodale Porenzusammensetzung, bestehend aus Mikroporen (M), faserförmigen Makroporen (F) und kugelförmigen Makroporen (K) aufweist, deren mengenmäßige Anteile im Porensystem F - M - K (Figur 1) durch die Trapezfläche mit den Eckpunkten

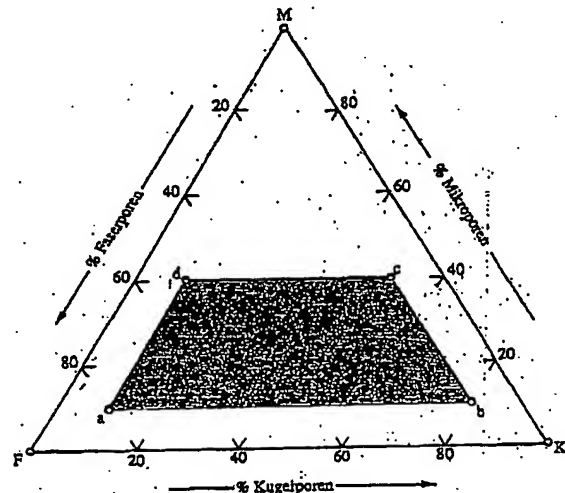
$$a = 10\%M - 80\%F - 10\%K$$

$$b = 10\%M - 10\%F - 80\%K$$

$$c = 40\%M - 10\%F - 50\%K$$

$$d = 40\%M - 50\%F + 10\%K$$

festgelegt sind und die Mikroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 5 µm und die faserförmigen Makroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 30 µm und eine Länge von kleiner oder gleich 80 µm und die kugelförmigen Makroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 70 µm besitzen und die Biegebruchfestigkeit mindestens 250 MN/m² beträgt.



DE 44 19 243 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 95 508 049/239

15/32

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Gleitwerkstoffe aus porösem SiC mit trimodaler Porenzusammensetzung sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.

5 Dichtes gesintertes SiC zeichnet sich durch hohe Härte, Hochtemperaturfestigkeit, hohe Wärmeleitfähigkeit, Thermoschockbeständigkeit, Oxidationsbeständigkeit, sowie hohen Abrasions- und Korrosionswiderstand aus. Es zeigt auch ein sehr gutes tribologisches Verhalten, worunter das Reibungs- und Verschleißverhalten mit und ohne Schmierung zu verstehen ist. Aus diesem Grunde hat sich gesintertes, reines SiC als nahezu idealer Werkstoff für verschleißbeanspruchte Gleitlager und insbesondere Gleitringdichtungen eingeführt und verdrängt in diesen Anwendungen andere Werkstoffe wie z. B. Aluminiumoxid oder Hartmetall. Insbesondere in 10 Wasserpumpen der Automobilindustrie erreicht der Einsatz serienmäßig gefertigter Gleitringe aus gesintertem SiC einen immer größer werdenden Marktanteil. Dichtes gesintertes SiC besitzt eine Reinheit von $\geq 98,5\%$ SiC und weist eine Sinterdichte von typisch $3,10 - 3,16 \text{ g/cm}^3$, entsprechend einer Restporosität von $1 - 3 \text{ Vol.-%}$ auf. Dank seiner hohen Härte (Knoop HK $- 0,1 = 2500$) und Festigkeit (Biegebruchfestigkeit: ca. 400 MN/m^2) ist das gesinterte SiC außergewöhnlich widerstandsfähig gegenüber Verschleiß durch Feststoffpartikel, die in flüssigen Medien mitgeführt werden. Selbst bei einer Kombination von abrasivem und korrosivem Verschleiß ist dieser keramische Werkstoff verschleißfest.

Viele in der Praxis dennoch auftretende Gleitverschleißprobleme sind auf Unterbrechung der idealen, d. h. ordentlich geschmierten Laufbedingungen zurückzuführen, wobei die Gleitflächen der betreffenden Lager oder 20 Dichtungen miteinander in Kontakt kommen, wodurch eine Festkörper- oder Trockenreibung entsteht, die sich in einer stark erhöhten Steigerung des Reibwertes ausdrückt. Lokale Reibwärme führt zu thermischen Spannungsspitzen, die derart intensiv sein können, daß sie das Herausbrechen von Gefügebestandteilen verursachen. Wenn die Schmierung wieder einsetzt (Abkühlung) besteht die Gefahr von Ribbildung und Bruch als Folge des Thermoschocks. Obwohl dichtes, gesintertes SiC mit derartigen Situationen im allgemeinen besser fertig wird als andere Keramiken, besteht ein Bedarf an weiterentwickelten SiC-Gleitwerkstoffen für Anwendungen in Gleitringdichtungen und Gleitlagern, die unter erschwerten hydrodynamischen Bedingungen laufen und deren Zuverlässigkeit gesteigert werden soll.

Solche Versuche, das gesinterte SiC hinsichtlich seiner tribologischen Eigenschaften zu optimieren, sind bereits bekannt geworden. Sie beruhen auf dem Konzept eine zusätzliche geringe Menge an Porosität in Form abgeschlossener Poren mit durchschnittlichen Porengrößen $> 10 \mu\text{m}$ in das ansonsten dichte SiC-Sintergefüge homogen verteilt einzubringen, um in der Funktionsfläche (Gleitfläche) eine Schmieraschenfunktion zu erzielen. Durch diese Makroporen erhält nämlich die Funktionsfläche stellenweise Vertiefungen, in denen sich 30 zusätzliche Schmierflüssigkeit aufstauen und ein Reservoir bilden kann. Dieses in den Poren gespeicherte Flüssigkeitsreservoir kann in kritischen Situationen z. B. bei kurzzeitigem Ausfall der Schmierstoffversorgung eine Restschmierung gewährleisten, so daß ein längerer Trockenlauf und ein damit verbundener spontaner Ausfall der Gleitkörper verhindert wird. Dabei müssen die in das SiC-Gefüge eingebrachten Makroporen als Einzelporen vorliegen, denn nur dann kann sich in der Pore ein hydraulischer Druck aufbauen. Durchgängige Kanalporen (offene Porosität) sind wegen Förderung der Leckage unbedingt im Gleitwerkstoff zu vermeiden. Da aber die zusätzlich eingebrachte Porosität das keramische Bauteil festigkeitsmäßig schwächen kann, sind der 40 Höhe der Porosität (Vol.-%) und insbesondere der Porengröße Grenzen gesetzt.

In der DE-PS 39 27 300 der Firma Showa Denko K.K./Tokio werden beispielsweise poröse SiC-Sinterkörper mit einer Gesamtporosität von $4 - 14 \text{ Vol.-%}$ für Gleitringdichtungen vorgeschlagen. Die Poren in diesen drucklos gesinterten SiC-Sinterkörpern sind voneinander unabhängig und geschlossen und weisen eine glatte, rundete Oberfläche sowie eine mittlere Porengröße von $10 - 40 \mu\text{m}$ auf. Sie werden entweder auf sintertechnischem Wege (ausgehend von einer Mischung von fein- und grobkörnigen SiC-Pulvern oder über unvollständige Dichtsinterung) oder vorzugsweise durch Einbau von Kunststoffkügelchen in den SiC-Preßling und anschließender Pyrolyse der Kügelchen erzeugt. In letztem Falle kann über die Menge und Größe der Kunststoffkügelchen gezielt eine bestimmte Gesamtporosität und mittlere Porengröße eingestellt werden. Wie aus der Beschreibung hervorgeht, ist insbesondere die mittlere Porengröße von $10 - 40 \mu\text{m}$ im resultierenden SiC-Sinterkörper für tribologische Anwendungen als Gleitring von entscheidender Bedeutung: poröse SiC-Sinterkörper mit einer mittleren Porengröße von $< 10 \mu\text{m}$ sind als Gleitkörper nachteilhaft, wegen des zu geringen Schmieraschenefektes bei kleinen Poren. Desgleichen sollen auch poröse SiC-Sinterkörper mit einer mittleren Porengröße $> 40 \mu\text{m}$ für Gleitringe ungeeignet sein u. a. wegen frühzeitiger Leckage (Undichtigkeit) der Gleitringdichtung und erhöhtem Ringverschleiß. Als Begründung für den beobachteten erhöhten Verschleiß wird die nicht ausreichende Festigkeit solcher grobporiger SiC-Sinterkörper angegeben. Beispielsweise war bei SiC-Sinterkörpern 8%iger Porosität infolge Übergang von $10 \mu\text{m}$ mittlerer Porengröße auf eine solche von $50 \mu\text{m}$ die Festigkeit von 40 kp/mm^2 auf 20 kp/mm^2 , d. h. auf die Hälfte abgefallen. Eine derart herabgesetzte Festigkeit kann nur mit dem Auftreten großer lokaler Defekte (einzelne Rieseporen) oder auch Rissen erklärt werden. Daraus läßt sich folgern, daß in dieser DE-PS wegen herstelltechnischer Mängel die guten tribologischen Eigenschaften ausreichend fester, poröser SiC-Sinterkörper mit mittleren Porengrößen von $\geq 40 \mu\text{m}$ nicht erkannt werden konnten.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-486336 der Firma Céramiques et Composites sind grobporige SiC-Gleitkörper mit einer Gesamtporosität von $4 - 18 \text{ Vol.-%}$ und mittleren Porengrößen im Bereich $40 - 200 \mu\text{m}$ bekannt, die mittels Drucklossinterung aus sinterfähigen SiC-Pulvern ebenfalls mit einem porenbildenden Zusatz in Form von Kunststoffkügelchen hergestellt worden sind. Wie aus der Offenbarung und insbesondere den Beispielen ersichtlich, werden jedoch für die tribologische Anwendung dieses "grobporigen Siliciumcarbids", mittlere Porengrößen von $60 - 100 \mu\text{m}$ und Gesamtporositäten von $8 - 15 \text{ Vol.-%}$ bevorzugt. Über die Festigkeit dieser grobporigen SiC-Sinterkörper werden keine Angaben gemacht. Die in dieser EP-Anmeldung beschriebenen SiC-Gleitwerkstoffe können zwar die Dichtungs- und Verschleißanforderungen für den 65

Niederdruckbereich, d. h. für geringe abzudichtende Druckdifferenzen wie z. B. 1 bar erfüllen (siehe Beispiel 1 von EP-A-486336), sie genügen indessen nicht den Anforderungen im Druckbereich ≥ 10 bar. Da bei mittleren Porengrößen im bevorzugten Bereich 60–100 μm und der gleichzeitig hohen Gesamtporosität im Bereich 8–15 Vol.-% die SiC-Bauteilfestigkeit beträchtlich reduziert ist, sind auch der Verwendung dieses grobporigen SiC als Gleitring und Gegenring in Hart/Hart-Paarungen enge Grenzen gesetzt.

Aus WO 93/25495 der Carborundum Company, USA sind feinporige SiC-Sinterkörper mit einer Porosität von 3 bis 15 Vol.-% bekannt, wobei die Poren ungleichmäßig geformt sind und eine maximale Größe von etwa 3 bis 5 μm und ein Verhältnis Länge zu Breite (Formfaktor) von 1 : 1 bis 3 : 1 haben. Diese Sinterkörper werden unter Verwendung von SiC mit bimodaler Teilchengrößenverteilung, d. h. Mischungen zweier SiC-Pulver mit unterschiedlicher mittlerer Teilchengröße hergestellt. Beispielsweise wird ein feinkörniges sinterfreudiges SiC-Pulver der mittleren Teilchengröße 0,5 μm mit einem weniger sinterfreudigem grobkörnigen SiC-Pulver der mittleren Teilchengröße 3 μm vermischt. Obwohl diese Sinterkörper kostengünstiger infolge Mitverwendung preiswerter grober SiC-Pulver hergestellt werden können, ist ihre tribologische Eignung in kritischen Situationen verbesserungsbedürftig, was mit der mangelhaften Schmieraschenfunktion von Mikroporen kleiner oder gleich 5 μm erklärt werden kann.

Aus EP-A-578408 der Carborundum Company, USA sind grobporige SiC-Sinterkörper mit einer Porosität von 2 bis 12 Vol.-% bekannt, bei denen die Poren sphärisch geformt sind und einen Durchmesser von 50 bis 500 μm besitzen. Diese grobporigen SiC-Sinterkörper sind im wesentlichen bereits durch die EP-A-48633 6 der Ceramiques & Composites vorbeschrieben.

Es stellte sich die Aufgabe, den an sich bekannten SiC-Gleitwerkstoff hinsichtlich seiner tribologischen und mechanischen Eigenschaften weiter zu verbessern, damit er für ein breites Anwendungsspektrum genutzt werden kann, worunter beispielsweise zu verstehen ist, daß er sowohl bei Niederdruck als auch bei hohem Druck in der Paarung mit Graphit als auch in Paarung mit sich selbst eingesetzt werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch einen porösen Gleitwerkstoff aus drucklos gesintertem SiC mit 3 bis 10 Vol.-% unabhängigen geschlossenen Poren der dadurch gekennzeichnet ist, daß er eine trimodale Porenzusammensetzung bestehend aus Mikroporen (M), faserförmigen Makroporen (F) und kugelförmigen Makroporen (K) aufweist, deren mengenmäßige Anteile im Porensystem F-M-K (Fig. 1) durch die Trapezfläche mit den Eckpunkten

a = 10%M–80%F–10%K

b = 10%M–10%F–80%K

c = 40%M–10%F–50%K

d = 40%M–50%F+10%K

festgelegt sind und die Mikroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 5 μm und die faserförmigen Makroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 30 μm und eine Länge von kleiner oder gleich 80 μm und die kugelförmigen Makroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 70 μm besitzen und die Biegebruchfestigkeit mindestens 250 MN/m² beträgt.

Die Mikroporen liegen in einer Porengrößenverteilung von 0,1 μm bis 5 μm vor.

Der Formfaktor der faserförmigen Makroporen beträgt vorzugsweise 2 : 1 bis 50 : 1 in der Regel 2 : 1 bis 20 : 1.

Die Größenverteilung der faserförmigen Makroporen liegt vorzugsweise in den Bereichen $d_f = 5$ bis 25 μm und $l_f = 10$ bis 80 μm (d_f : Faserdurchmesser, l_f : Faserlänge). Besonders bewährt haben sich Faserporendurchmesser von 8 bis 20 μm und Faserporenlängen von 20 bis 70 μm .

Die kugelförmigen Makroporen liegen vorzugsweise in einer Größenverteilung von 30 bis 70 μm , besonders bevorzugt in einer Größenverteilung von 40 bis 60 μm vor.

Die neben den Poren vorliegende dichte SiC-Gefügematrix besteht aus α -Siliciumcarbid mit bis zu 2 Gewichtsprozent (Summe) elementarem Kohlenstoff, Aluminium und/oder Bor, wobei das α -SiC vorzugsweise in Form prismatischer, plattenförmiger Kristallite einer mittleren Korngröße < 50 μm vorliegt.

Der schematische Werkstoffaufbau ist in Fig. 2 dargestellt.

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen SiC-Gleitwerkstoffe wird als SiC-Ausgangspulver vorteilhaft handelsübliches α -SiC mit einer Teilchengrößenverteilung < 5 μm , vorzugsweise < 3 μm und einer spezifischen Oberfläche von 10–15 m²/g (gemessen nach BET), und einer Reinheit von mindestens 99,5%, bezogen auf die metallischen Verunreinigungen verwendet.

Als Makroporen liefernde Zusätze werden organische Kurzfasern und Kunststoffkügelchen verwendet, die auf Grund ihrer niedrigen Zersetzungstemperatur ($< 800^\circ\text{C}$) bei der Weiterverarbeitung des SiC-Preßlings vor dem eigentlichen Sintervorgang definierte Hohlräume in Form von Faserporen und Kugelporen bilden.

Als Fasermaterial können zerkleinerte und größenklassierte Synthese- oder Pflanzenfasern wie beispielsweise Baumwoll-, Flachs-, Zellstoff- oder Cellulosefasern, Polyamid-, Polyester- und Polyacrylnitrilfasern Verwendung finden, wobei sich reine Cellulosefasern besonders bewährt haben.

Als Kugelmateriale eignen sich thermoplastische und duroplastische Kunststoffe wie z. B. Polymethacrylate, Polyethylene, Polystyrole, Polyamide und Bakelite. Vorzugsweise werden Polymethacrylat-Kügelchen insbesondere Polymethacrylsäuremethylester-Kügelchen (PMMA) in einer enggerafften Größenverteilung eingesetzt.

Die Gesamtmenge der Faserporen und Kugelporen bildenden Zusätze, ihre relativen Anteile sowie ihre Größenverteilung sind für die Herstellung und Eigenschaften der erfindungsgemäßen SiC-Gleitwerkstoffe von entscheidender Bedeutung.

Die Faserporen bildenden Zusätze haben vorzugsweise eine Länge von 15 bis 90 μm und einen Durchmesser von 8 bis 30 μm . Besonders bevorzugt sind Längen von 30 bis 80 μm und Durchmesser von 10 bis 25 μm .

Die Kugelporen bildenden Zusätze haben vorzugsweise einen Kugeldurchmesser von 40 bis 80 μm . Besonders bevorzugt wird ein Durchmesserbereich von 50 bis 70 μm .

Kugeln mit einem Durchmesser von $> 80 \mu\text{m}$ sollten vermieden werden, da sie bei der Formgebung zu rißhaltigen Grünkörpern führen können.

Die Größenverteilung der Makroporen bildenden Zusätze ist für die Erzielung der Eigenschaften, insbesondere der Festigkeitseigenschaften der erfindungsgemäßen Gleitkörper von großer Wichtigkeit. Eigene Versuche haben gezeigt, daß mit breiteren Größenverteilungen der Makroporen ein für kritische spezifische Bauteilbelastungen geforderte Biegefestigkeit der Gleitwerkstoffe von $> 250 \text{ MN/m}^2$ nicht mehr erreicht werden kann. Dies kann auf die Anwesenheit weniger, als kritische Fehlstellen wirkende, Makroporen mit Durchmessern von $> 100 \mu\text{m}$ und/oder die Poren verknüpfende Risse zurückgeführt werden.

Die relativen Anteile der Faserporen und Kugelporen bildenden Zusätze, werden so gewählt, daß die Gewichtsverhältnisse Kurzfasern : Kugeln zwischen 9 : 1 und 1 : 9 liegen. Die besten Ergebnisse werden im Bereich Kurzfasern : Kugeln von 4 : 1 bis 1 : 4 erzielt.

Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Werkstoffes wird das SiC-Ausgangspulver in an sich bekannter Weise zusammen mit bis zu 7 Gew.-% an üblichen Sinteradditiven und Preßhilfsmitteln zu einem Schlicker verarbeitet und anschließend in geeigneter Weise, beispielsweise durch Sprühtrocknung des vorgefertigten Schlickers zu einem freifließenden Granulat verarbeitet.

Geeignete Sinteradditive sind beispielsweise elementarer Kohlenstoff, elementares Aluminium, elementares Bor, Aluminiumnitrid und Borcarbid, wobei sich besonders elementarer Kohlenstoff in Form von partikulärem Graphit oder Ruß und feinteiliges Aluminiumnitridpulver bewährt haben.

Geeignete Preßhilfsmittel sind beispielsweise Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, Aluminiumstearat, Polyacrylat, Polyether und Zucker. Vorteilhaft wird als Preßhilfsmittel Polyvinylalkohol, das unter dem Namen Polyviol bei der Firma Wacker-Chemie GmbH, München, erhältlich ist zusammen mit Zucker (Saccharose) eingesetzt.

Dem trockenen SiC-Granulat werden die makroporenliefernden organischen Zusätze in Form von organischen Kurzfasern und Kügelchen enger Größenverteilung in einer Menge von vorzugsweise 1–3,5 Gewichtsanteilen bezogen auf das mit den Sinterhilfsmitteln dotierte SiC-Pulver unter Mischen zugefügt. Es wird gemischt bis eine homogene preßfertige Mischung entstanden ist. Dies kann beispielsweise in einem Trockenmischer geschehen.

Man kann jedoch auch — was in der Massenfertigung aus Kostengründen von Vorteil ist — ohne diese getrennte Trockenmisch-Verfahrensstufe direkt über die Sprühtrocknung die preßfertige Mischung herstellen, indem die porenbildenden Zusätze in den genannten Mengen dem Sprühschlicker eingemischt werden.

Die preßfertige Mischung wird anschließend unter Formgebung beispielsweise durch axiales Gesenkpressen oder isostatisches Pressen zu Grünkörpern verpreßt. Dabei hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen preßfertigen SiC-Mischungen, die Fasern enthalten gegenüber solchen Mischungen ohne Faseranteil (z. B. Mischungen mit ausschließlich Kugeln als Makroporenzusatz oder Mischungen ohne Makroporenzusatz) preßtechnische Vorteile bieten. Der Fasergehalt verringert beim Gesenkpressen die Rückdehnung und Rißbildung der Preßkörper und es werden "faserverstärkte Grünkörper" mit einer Bruchfestigkeit erhalten, die etwa 20 bis 60% größer ist als die Bruchfestigkeit ohne Fasern.

Durch die verringerte Rückdehnung können induzierte Spannungen im Festkörper, die zu Rissen führen können, vermindert werden. Eine hohe Festigkeit der Preßkörper ist für ihre ausschlußfreie Weiterverarbeitung z. B. über eine Grünbearbeitung sowie die Lagerung, den Transport der Grünteile etc. von großer Wichtigkeit.

Die gepreßten Formkörper werden anschließend einer 10- bis 24stündigen Wärmebehandlung bei Temperaturen im Bereich zwischen 100 und 1000°C in Gegenwart einer inerten Atmosphäre unterzogen, um die Preßhilfsmittel zu entfernen und die Poren bildenden Zusätze zu pyrolysieren. Anschließend werden die vorerhitzten Formkörper bei einer Temperatur von 2000°C – 2100°C in Gegenwart einer Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum 20 bis 60 min lang bis zur Bildung der erfindungsgemäßen SiC-Gleitkörper drucklos gesintert.

Während der Sinterung erfahren die Formkörper sowie die Makroporen eine 17–19%ige Schrumpfung, bezogen auf den Durchmesser der Preßkörper bzw. die in ihnen vorliegenden Makroporen und es bilden sich die Mikroporen mit einer Größenverteilung $< 5 \mu\text{m}$, deren Volumenanteil über die Preßdichte sowie Sinterparameter (Endtemperatur/Haltezeit) in an sich bekannter Weise eingestellt werden kann.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten SiC-Sinterkörper weisen eine Gesamtporosität von 3–10 Vol.-% und Biegebruchfestigkeit von über 250 MN/m^2 auf.

Die porösen SiC-Gleitwerkstoffe lassen sich als Dichtringe in axialen Gleitringdichtungen in der Paarung Hart/Weich gegen Kohlegraphit oder in der Paarung Hart/Hart gegen sich selbst verwenden. Sie eignen sich ebenso zur Herstellung von Wellenschutzhülsen und Bauteilen für Gleitlager, deren Verschleißfestigkeit und Zuverlässigkeit verbessert werden soll.

Die in der Beschreibung und den Beispielen der Erfindung angegebenen Gesamtporositäten P wurden aus den Meßwerten der Sinterdichte D_S und Reindichte D_R gemäß:

$$P = \left(1 - \frac{D_S}{D_R}\right) \cdot 100 \quad [\text{Vol.-%}]$$

berechnet.

Die Porenzusammensetzung, d. h. die Prozentanteile der Faser-, Kugel- und Mikroporen, sowie die Porengrößenverteilung der Makroporen wurden keramographisch durch ein halbautomatisches Bildanalyseverfahren anhand ungeätzter Gefügebilder von polierten Anschliffen der Gleitkörper bestimmt.

Fig. 1 zeigt den Bereich der erfindungsgemäßen Porenzusammensetzung im Porensystem Mikroporen (M), faserförmige Makroporen (F) und kugelförmige Makroporen (K) (F-M-K), wobei die Punkte im System folgenden Grenzwerten der Porenzusammensetzung entsprechen:

Punkt im System	Porenzusammensetzung					
	% Mikroporen	-	% Faserporen	-	% Kugelporen	
F	0	-	100	-	0	10
K	0	-	0	-	100	
M	100	-	0	-	0	15
a	10	-	80	-	10	
b	10	-	10	-	80	
c	40	-	10	-	50	20
d	40	-	50	-	10	

Fig. 2 zeigt den schematischen Werkstoffaufbau des erfindungsgemäßen Gleitwerkstoffes

Fig. 3 zeigt das Gefüge eines durch Drucklossinterung von α -SiC mit Faser- und Kugelporen bildenden Zusätzen erhaltenen Sinterkörpers einer Sinterdichte von $3,02 \text{ g/cm}^3$, einer Biegebruchfestigkeit von 310 MN/m^2 , einer Gesamtporosität von 5,3 Vol.-% und der Porenzusammensetzung 38% Faserporen – 42% Kugelporen – 20% Mikroporen. Die kugelförmigen Makroporen haben einen Durchmesser von kleiner oder gleich $60 \mu\text{m}$. Die faserförmigen Makroporen weisen Durchmesser von kleiner oder gleich $20 \mu\text{m}$ und Längen von kleiner oder gleich $70 \mu\text{m}$ auf. Der Durchmesser der Mikroporen liegt bei kleiner oder gleich $5 \mu\text{m}$.

In den folgenden Beispielen werden die erfindungsgemäßen SiC-Gleitwerkstoffe, ihre Herstellung und ihre Vorteile in tribologischen Anwendungen weiter beschrieben.

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Gleitringes

Als Ausgangsmaterial wurde feines α -SiC-Sinterpulver mit einer mittleren Teilchengröße von $0,6 \mu\text{m}$ und einer spezifischen Oberfläche von 12 m^2 pro Gramm verwendet. Der Restsauerstoffgehalt lag bei 0,6 Gewichtsprozent. Es wurde ein wäßriger Schlicker nach folgender Rezeptur zubereitet:

α -SiC-Sinterpulver	98,0	Gewichtsteile (GT)	
Kohlenstoff-Zusatz (Ruß)	1,0	GT	
Aluminium-Zusatz (AlN)	1,0	GT	

"dotiertes Sinterpulver	100,0	GT	
Kunststoffkugeln $d=50-70 \mu\text{m}$ (PMMA)	1,0	GT	
Cellulose-Kurzfasern $d = 10-25 \mu\text{m}$,			
$l = 30-80 \mu\text{m}$	1,0	GT	
Preßhilfsmittel (2,5 GT Zucker und			
2,0 GT Polyviol)	4,5	GT	

Zunächst wurde unter Rühren eine 60%ige Dispersion des SiC-Pulvers in Wasser hergestellt, in dem zuvor die Dotierungs- und Preßhilfsmittel gelöst bzw. aufgeschlämmt worden waren. Nach erfolgter Homogenisierung dieser Dispersion wurden die Cellulosefasern und die Kunststoffkugeln untergerührt, ein Litergewicht von 1650 g/l durch Verdünnen eingestellt und der so fertig aufbereitete Schlicker über einen Sprühtrockner unter Standardbedingungen getrocknet.

Das erhaltene rieselfähige Preßgranulat wurde schließlich durch Gesenkpressen in einem Trockenpreßautomat unter einem Druck von 100 MPa zu Gleitringen der Preßdichte $1,80 \text{ g/cm}^3$ mit den ungefähren Abmessungen $d_a = 88$, $d_i = 66$, $h = 28 \text{ mm}$ verarbeitet. Hierauf wurden die Preßteile in einem Verkokungssofen 12 Stunden zur schonenden Entfernung der Gleit- und Bindemittel sowie zur langsamen Pyrolyse der organischen Porenbildner unter strömendem Argonschutzgas auf 800°C vorerhitzt.

Die auf Raumtemperatur abgekühlten entbinderten Gleitringe wurden anschließend in Graphittiegeln, die in der Heizzone eines Graphitrohrofens eingesetzt waren, 30 min bei 2050°C und einem Grobvakuum von 20 mbar gesintert. Die Sinterkörper mit einer Reindichte von $3,19 \text{ g pro cm}^3$ erfuhren eine 18%ige lineare Schrumpfung bezogen auf den Durchmesser der Ringe und zeigten eine Sinterdichte von durchschnittlich $3,02 \text{ g pro cm}^3$, entsprechend einer Gesamtporosität von 5,3 Vol.-%.

Die Charakterisierung der gepreßten Ringe sowie der gesinterten Formkörper ist in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Fig. 3 zeigt ein lichtmikroskopisches Gefügebild im Maßstab 1 : 100 eines hochglanzpolierten Anschliffes eines gesinterten Gleitringes. Deutlich sind die drei verschiedenen Porenarten als schwarze Flächen bzw. Punkte erkennbar. Durch Bildanalyse ergab sich ein Faserporenanteil von 38%, ein Kugelporenanteil von 42%, ein Mikroporenanteil von 20%. Das nach einer Plasmaätzung entwickelte SiC-Mikrogefüge zeigt SiC-Kristallite der mittleren Korngröße von $30 \mu\text{m}$.

Beispiel 2—5

Herstellung weiterer erfindungsgemäßer Gleitringe

SiC-Gleitringe wurden in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt nur mit den Abänderungen, daß die Gesamtmenge sowie die Anteile der porenbildenden Zusätze Cellulose und PMMA-Kunststoffkügelchen in ihrem Gewichtsverhältnis zueinander (Beispiele 2 und 3) variiert, als Porenbildner ausschließlich der kugelförmige Makroporen liefernde PMMA-Zusatz (Beispiel 4) oder überhaupt kein Makroporen bildender Zusatz (Beispiel 5) verwendet wurde. Im letzteren Falle d. h. ohne Porenbildner-Zusatz resultiert der dichte SSiC-Standardwerkstoff. Die Beispiele 2—3 betreffen den erfindungsgemäßen Gleitwerkstoff, wobei die Porenzusammensetzung (Faser-/Kugel-/Mikroporenanteile) und die Gesamtporosität variiert wurden. Die Beispiele 4 und 5 sind Vergleichsbeispiele mit aus dem Stand der Technik bekannten Werkstoffen.

Die Charakterisierungen der Ansätze, der gepreßten Formkörper sowie der gesinterten Formkörper sind in Tabelle 1 zusammen mit den entsprechenden Daten des Beispiels 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Charakterisierung der Ansätze, Preßkörper und Sinterkörper
Beispiel Nr.

	1	2	3	4	5
Zusatz organ. Porenbildner	1,0 Fasern	2,0 Fasern	0,5 Fasern	keine Fasern	keine Fasern
(Gewichtsteile auf 100 GT dot. SiC)	1,0 Kugeln	1,0 Kugeln	1,5 Kugeln	2,0 Kugeln	keine Kugeln
Preßdichte (g/cm ³)	1,80	1,81	1,79	1,75	1,82
Rückdehnung der Preßkörper(%)	0,62	0,62	0,63	0,7	0,74
Biegebruchfestigkeit der Preßkörper (MN/m ²)	1,49	1,62	1,23	1,00	1,09
Sinterdichte der Sinterkörper (g/cm ³)	3,02	2,96	3,01	3,01	3,15
Biegebruchfestigkeit* (MN/m ²)	310	264	307	293	402
Gesamtporosität** (Vol.-%)	5,3	7,2	5,6	5,6	1,3
Porenzusammensetzung					
‡ Faserporen	38	54	25	-	-
‡ Kugelporen	42	31	56	79	-
‡ Mikroporen	20	15	19	21	100

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Beispiel Nr.

Fortsetzung Tabelle 1:

	1	2	3	4	5
Porengrößenverteilung***					
1/d Faserporen (µm)	≤ 70/≤ 20	≤ 80/ ≤ 19	≤ 70/ ≤ 16	-	-
d Kugelporen (µm)	≤ 60	≤ 56	≤ 58	≤ 60	-
d Mikroporen (µm)	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5	≤ 5

* ...Dreipunktmethode (Prüfstäbchen 3 x 3 x 30 mm, Auflageweite 25 mm),

** ...bezogen auf Reindichte 3,19 g/cm³

***... 1 = Länge, d = Durchmesser

Beispiel 6

Ergebnisse der Gleitring-Prüfstandtests

Zur Ermittlung der tribologischen Kennwerte (Reibwert und Verschleiß) in den Paarungen Hart/Weich und

Hart/Hart wurde eine Anzahl von erfindungsgemäßen Testringen nach Bearbeitung auf die erforderlichen Endabmessungen und Planläppen mit losem B₄C-Korn 320 im Vergleich zu Testringen aus konkurrierenden Werkstoffen getestet. Hierfür stand ein Gleitringdichtungsprüfstand (Fa. Burgmann) zur Verfügung mit dem die tribologischen Kennwerte bis zu Mediendrücken von 125 bar bei einer konstanten Temperatur von 60°C und einer Umfangsgeschwindigkeit von 9 m pro Sekunde und unter Verwendung von entmineralisiertem Wasser als abzudichtendes Medium gemessen werden konnten. Die Ergebnisse der tribologischen Prüfstandversuche sind in den Tabellen 2 und 3 zusammengefaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2: Tribologische Kennwerte von Gleitringdichtungsringen in der Paarung Hart /-Weich, SSiC Ring gegen Kohlegraphitring*
 Burgmann - Hochdruckprüfstand: Prüfdichtung: H 74N/53, Schmiermedium: VE-Wasser, Temperatur 60°C,
 Mittlere Gleitgeschwindigkeit : 9 m/s
 Versuchsdauer pro Druckstufe: 48 h (Ausnahme 10 bar: 168 h)

Druckdifferenz (bar)	SSiC-Ring Beispiel 1		SSiC-Ring Beispiel 4		SSiC-Ring Beispiel 5	
	Reibwert	Verschleiß(µm/h)	Reibwert	Verschleiß (µm/h)	Reibwert	Verschleiß (µm/h)
10	0,135	<0,020	0,140	<0,020	0,164	<0,020
25	0,083	0,021	0,089	0,031	0,108	0,055
50	0,065	0,025	0,070	0,075	0,077	0,102
75	0,055	0,040	0,061	0,083	0,065	0,133
100	0,040	0,050	0,049	0,089	0,058	0,150
125	0,035	0,062	0,040	0,092	0,055	0,165

* Kohlegraphit "Buko 1", Fa. Burgmann

Tabelle 3: Tribologische Kennwerte von Gleitringdichtungsringen in der Paarung Hart / Hart, SSiC Ring gegen SSiC Ring gleichen Materials.
 Burgmann - Hochdruckprüfstand: Prüflöschung: H 74N/53
 Medium: VE - Wasser, Temperatur: 60° C, Mittlere Gleitgeschwindigkeit: 9 m/s, Versuchsdauer pro Druckstufe: 48 h

Druckdifferenz (bar)	SSiC - Ring Beispiel 3		SSiC - Ring Beispiel 4		SSiC - Ring Beispiel 5	
	Reibwert	Verschleiß ($\mu\text{m/h}$)	Reibwert	Verschleiß ($\mu\text{m/h}$)	Reibwert	Verschleiß ($\mu\text{m/h}$)
25	0,149	<0,02	0,160	0,035	0,178	0,045**
50	0,088	<0,02	0,090	0,068	-	***

** starke Kantenabplatzer

*** Versuch mußte abgebrochen werden : starker Adhäsionsverschleiß, Kantenabplatzer, zerrüttete Gleitfläche und Leckage!

Aus den Versuchen in der Hart/Weich-Paarung (siehe Tabelle 2) geht eindeutig hervor, daß poröse SSiC-Ringe (Gesamtporosität ca. 5 Vol.-%) mit einer Porenzusammensetzung 80% Makroporen — 20% Mikroporen bei allen Druckstufen einen geringeren Reibwert und auch Verschleiß als Ringe aus dichtem SSiC (Beispiel 5, Standard-SSiC, 100% Mikroporen, Gesamtporosität 1,3 Vol.-%) aufweisen. Wie aus dem tribologischen Vergleich der Ringe von Beispiel 1 und 4 hervorgeht, führt die Änderung der Porenzusammensetzung, d. h. die nahezu 50%ige Substitution der kugelförmigen Makroporen durch faserförmige Makroporen überraschenderweise zu einer nochmaligen Reduzierung des Verschleißes bei Drücken von 25—125 bar um durchschnittlich 30%.

Auch die Gleitringtests der Hart/Hart-Paarung (siehe Tabelle 3), in denen neben erfindungsgemäßen Ringen aus Beispiel 3 zum Vergleich auch Ringe der Beispiele 4 und 5 im Hochdruckbereich 25 und 50 bar eingesetzt wurden, bestätigen ebenfalls die optimale Eignung des erfindungsgemäßen Werkstoffes mit trimodaler Porenzusammensetzung. Diese Hart/Hart-Paarung empfiehlt sich insbesondere zur Abdichtung in schleißenden und chemisch aggressiven Medien. Der Verschleiß war in allen Fällen geringer als 0,02 µm pro Stunde. Demnach kann in porösem SiC mit der trimodalen Porenzusammensetzung 25% Faserporen — 56% Kugelporen — 19% Mikroporen im Vergleich zu der bimodalen Porenzusammensetzung 79% Kugelporen — 21% Mikroporen ein beträchtlich verbessertes tribologisches Verhalten eingestellt werden. Am schlechtesten für die Hart/Hart-Paarung erwies sich das 100% Mikroporen enthaltende dichte SiC aus Beispiel 5. Es trat in diesem Fall verstärkter Verschleiß durch Materialabplatzungen und schließlich Leckage aus, wie sie typischerweise durch Adhäsion infolge fehlender genügender Porosität auftreten.

Die vergleichenden Prüfstandsergebnisse zeigen insgesamt, daß mit dem erfindungsgemäßen SiC-Gleitwerkstoff ein tribologisch optimierter Werkstoff zur Verfügung steht, der es gestattet, Gleitpaarungen aus SiC/Kohlegraphit und SiC/SiC in Gleitringdichtungen verschleißmäßig höher zu belasten als dies mit Standardwerkstoffen möglich ist.

Patentansprüche

1. Poröser Gleitwerkstoff aus drucklos gesintertem SiC mit 3 bis 10 Vol.-% unabhängigen geschlossenen Poren, der dadurch gekennzeichnet ist, daß er eine trimodale Porenzusammensetzung, bestehend aus Mikroporen (M), faserförmigen Makroporen (F) und kugelförmigen Makroporen (K) aufweist, deren mengenmäßige Anteile im Porensystem F-M-K (Fig. 1) durch die Trapezfläche mit den Eckpunkten

a = 10%M—80%F—10%K

b = 10%M—10%F—80%K

c = 40%M—10%F—50%K

d = 40%M—50%F+10%K

festgelegt sind und die Mikroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 5 µm und die faserförmigen Makroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 30 µm und eine Länge von kleiner oder gleich 80 µm und die kugelförmigen Makroporen einen Durchmesser von kleiner oder gleich 70 µm besitzen und die Biegebruchfestigkeit mindestens 250 MN/m² beträgt.

2. SiC-Gleitwerkstoffe gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die neben den Poren vorliegende dichte SiC-Gefügematrix aus α-Siliziumcarbid in Form prismatischer, plattenförmiger Kristallite einer mittleren Korngröße < 50 µm mit bis zu 2 Gewichtsprozent (Summe) elementarem Kohlenstoff, Aluminium und/oder Bor besteht.

3. Verfahren zur Herstellung von porösen Gleitwerkstoffen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem mit Sinteradditiven und Preßhilfsmitteln versetzten feinteiligen α-SiC-Pulver organische Kurzfasern und Kunststoffkügelchen enger Größenverteilung im Gewichtsverhältnis Fasern zu Kugeln von 9 zu 1 bis 1 zu 9, in einer Menge von 1 bis 3,5 Gewichtsteilen bezogen auf das dotierte SiC-Pulver zugesetzt werden, die homogenisierte Pulvermischung unter Formgebung zu Grünkörpern verpreßt, die Grünkörper in Gegenwart einer Schutzatmosphäre bei Temperaturen bis 1000°C vorerhitzt und die vorerhitzten Grünkörper anschließend bei Temperaturen von 2000°C bis 2100°C bis zur Bildung von Sinterkörpern einer Dichte von 90% bis 97% der Reindichte des Siliziumcarbids gesintert werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Sinteradditive Aluminiumnitrid und/oder Bor sowie Kohlenstoff in Mengen bis zu 2 Gewichtsprozent verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Kurzfasern Cellulose mit einer Größenverteilung von $d_f = 8-30 \mu m$ und $l_f = 15-90 \mu m$ (d_f = Faserdurchmesser, l_f = Faserlänge) eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Kunststoffkügelchen Polymethacrylsäuremethylester-Kugeln (PMMA) mit einer Größenverteilung $d_k = 40-80 \mu m$ (d_k = Kugeldurchmesser) eingesetzt werden.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Sinterung der vorerhitzten Grünkörper in Gegenwart einer inerten Atmosphäre bei einem Druck von ≤ 30 mbar durchgeführt wird.

8. Verwendung der porösen SiC-Gleitwerkstoffe als Dichtringe in axialen Gleitringdichtungen in der Paarung Hart/Weich gegen Kohlegraphit oder in der Paarung Hart/Hart gegen sich selbst.

9. Verwendung der porösen SiC-Gleitwerkstoffe in Form von Wellenschutzhülsen und Bauteilen für Gleitlager.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Fig. 1

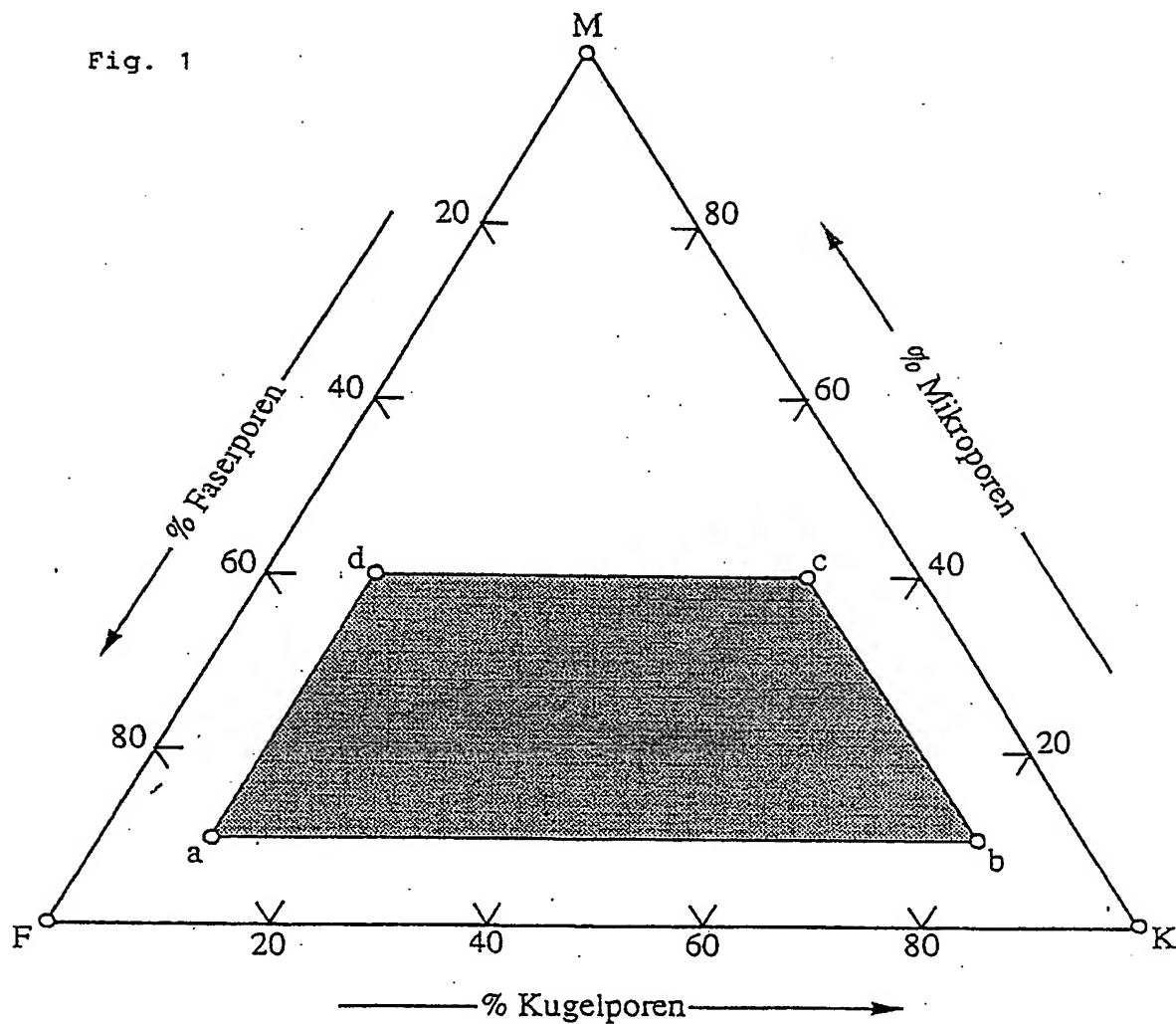
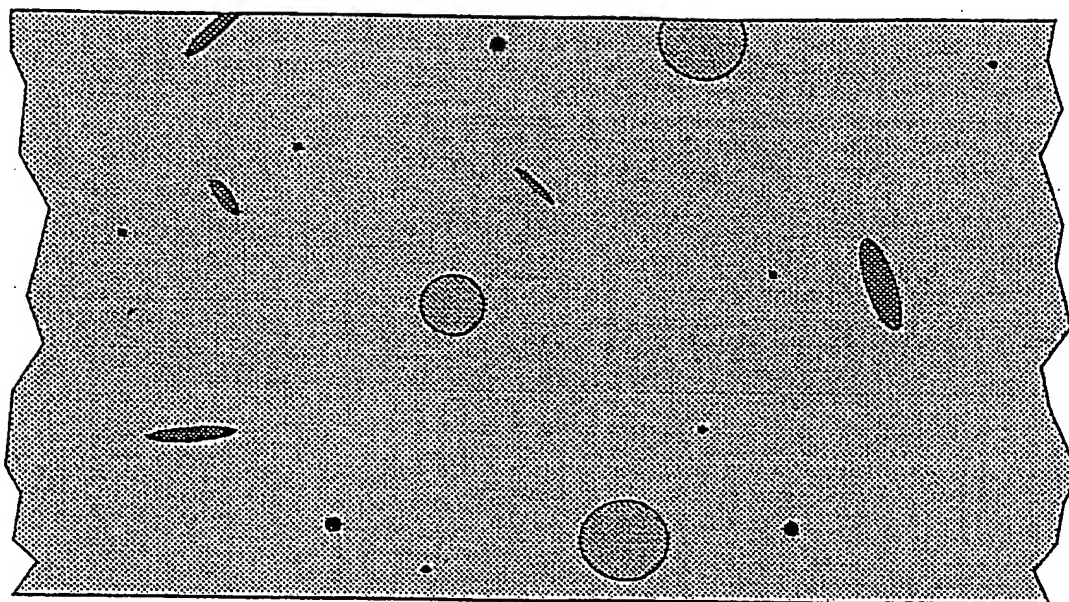


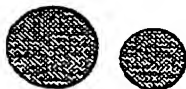
Fig. 2



50 μ
└───┘



SiC



Kugelporen



Faserporen



Mikroporen

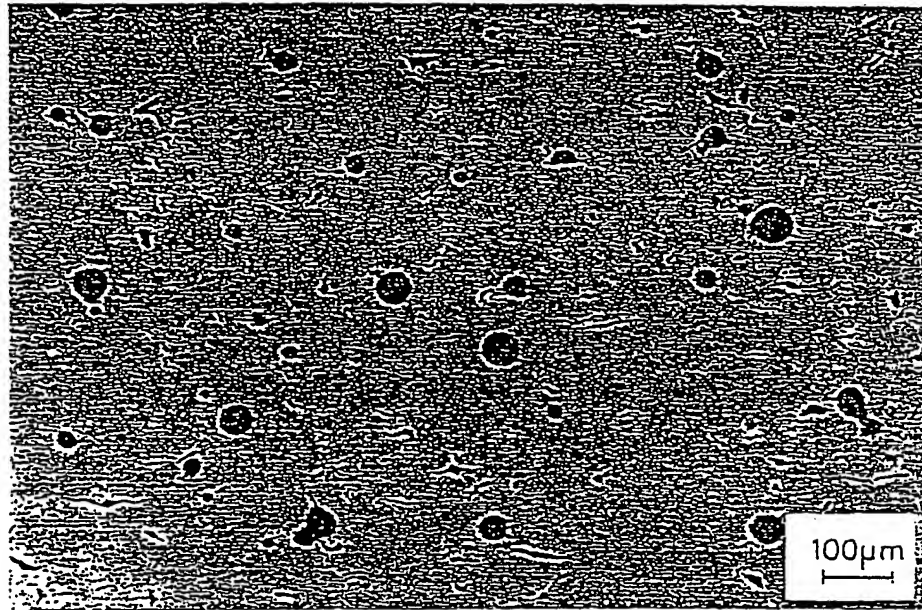


Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.